

**Über Dicarbonsäuren und Dicarbonylverbindungen
mit zwei Äthylendoppelbindungen
Darstellung, Isomerien, Eigenschaften**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

SIMON PERL
aus Susch

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Paul Karrer

Verlag P. G. Keller — Winterthur 1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507223_0102

**Über Dicarbonsäuren und Dicarbonylverbindungen
mit zwei Äthylendoppelbindungen
Darstellung, Isomerien, Eigenschaften**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

SIMON PERL

aus Susch

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. Paul Karrer

Verlag P. G. Keller — Winterthur 1953

Die vorliegende Dissertation wurde im Chemischen Institut der Universität Zürich ausgearbeitet.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Paul Karrer,
auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen
besten Dank auszusprechen.



MEINEN ELTERN

INHALTSVERZEICHNIS

I. TEIL: DOPPELT UNGESÄTTIGTE DICARBONSAUREN

1. Trans-trans-Muconsäure	5
2. Cis-trans-Muconsäure	6
3. Cis-cis-Muconsäure	9
4. β -Methylmuconsäure	10
5. $\alpha\alpha'$ -Dimethylmuconsäure	13
6. $\alpha\alpha'$ -Dioxymuconsäure-Ester	16
7. Piperylendicarbonsäure	18
8. Hexadien-(1.5)-dicarbonsäure-(1.6)	20
9. 1.5-Dimethyl-hexadien- (2.4)-dicarbonsäure-(1.6)	20

II. TEIL: DOPPELT UNGESÄTTIGTE DIKETONE

1. Octadien-(3.5)-dion-(2.7)	23
2. 3.8- Decadien-(2.5)-dion	24

III. TEIL: DOPPELT UNGESÄTTIGTE DIALDEHYDE

1. Mucondialdehyd	26
2. Octadien-(2.6)-dial-(1.8)	27

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung des Mucondialdehyds	28
Reaktionen mit Mucondialdehyd	
2. Ozonabbau des 3-Bromhexadien-(1.4)	31
3. Darstellung eines Isomeren des Sorbinalkohols, Spektra.	32

I. TEIL

Doppelt ungesättigte Dicarbonsäuren

1. TRANS-TRANS-MUCONSAURE

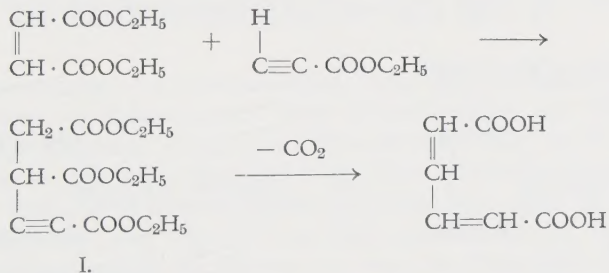
Darstellungsmethoden:

a) Aus α,α' -Dibromadipinsäure-diäthylester (1),

welcher aus Adipinsäure über das Adipinsäure-dichlorid und anschließender Bromierung und Veresterung dargestellt wird. Mit methanol. KOH werden 2 Mole HBr abgespalten und der Diester verseift. Smp. der trans-trans-Muconsäure 298° .

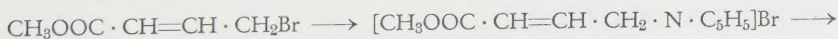
b) Aus Fumarsäure-diäthylester und Propiolsäure-äthylester bei Gegenwart von Natrium (2)

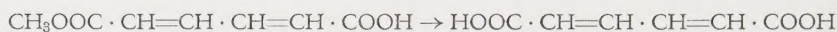
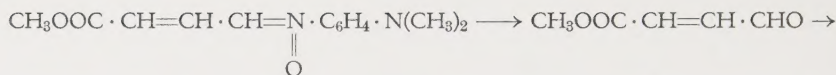
Das Reaktionsprodukt I wird mit KOH verseift. Die so erhaltene Tricarbonsäure spaltet CO_2 ab, wobei unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms trans-trans-Muconsäure entsteht. Smp. 300° .



c) Aus γ -Bromcrotonsäuremethylester (3)

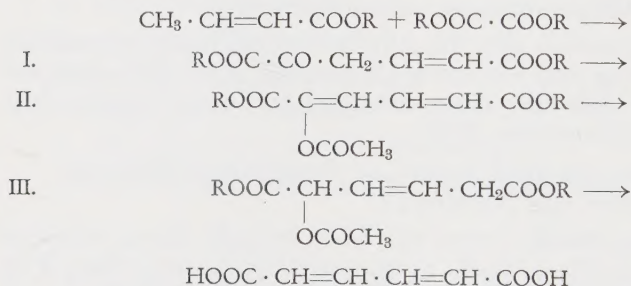
P. Karrer und A. Funke gelangten ausgehend von γ -Bromcrotonsäuremethylester über das Pyridiniumsalz und Nitron zum Fumarsäuremonoaldehydest. Dieser gibt mit Malonsäure in Pyridin kondensiert unter CO_2 -Abspaltung trans-trans-Muconsäure Smp. 292° .



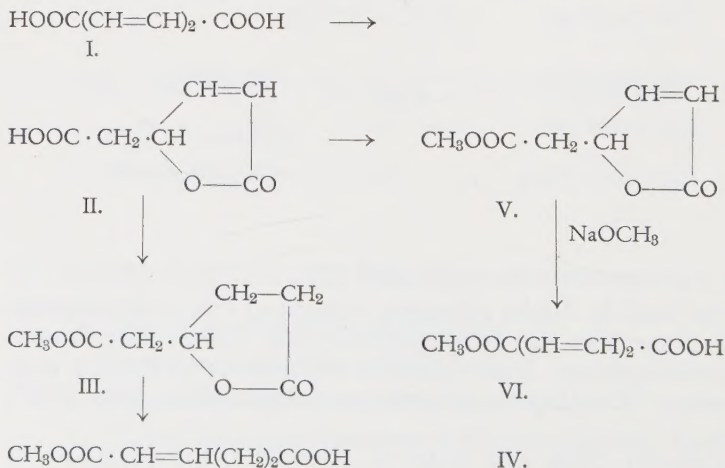


d) *Aus Crotonsäureester und Oxalester (4)*

Richard Kuhn und Grundmann stellten aus Polyencarbonsäuren über die Oxaloverbindung Polyendicarbonsäuren her. Zur Darstellung der trans-trans-Muconsäure wird Crotonsäuremethylester mit Oxalester in Gegenwart von Kaliumalkoholat zu I kondensiert. Die Enolform dieser Oxaloverbindung wird mit Essigsäureanhydrid zu II acetyliert. Mit Aluminiumamalgam werden zwei H-Atome zu III angelagert. Schließlich wird mit Lauge aus $\omega\omega'$ -Stellung CH_3COO und H abgespalten, wobei trans-trans-Muconsäure entsteht.



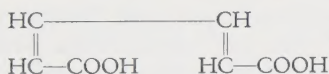
2. DIE CIS-TRANS-MUCONSAURE (5)



Elvidge und Mitarbeiter stießen zum ersten Mal auf dieses Isomere der Muconsäure (5). Bei der Ringöffnung $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ wird eine trans- Δ^{α} -Doppelbindung gebildet. Diese Beobachtung wurde auch an anderen Substanzen gemacht: Acyl-derivate der β -Hydroxybuttersäure geben mit Alkalien trans-Crotonsäure:



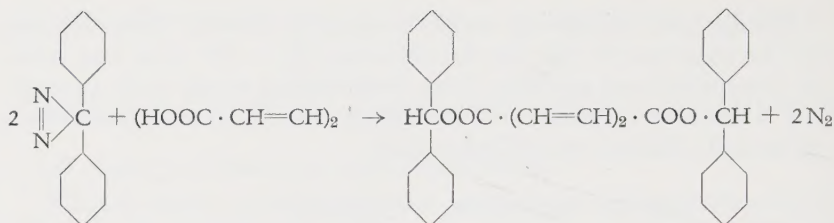
Die Autoren schließen daraus, daß beim Übergang $\text{V} \rightarrow \text{VI}$ die neue Doppelbindung trans-Konfiguration hat, während die Ringdoppelbindung cis-Konfiguration beibehält. Das Reaktionsprodukt VI sollte demnach eine Muconsäure mit cis-trans-Konfiguration sein:



Wenn man den ungesättigten Lactonester V mit Natriummethylat in Methanol behandelt, erhält man in 30%iger Ausbeute den cis-trans-Muconsäuremonomethylester. Mit einem Pt-Katalysator absorbiert der cis-trans-Monoester 2 Mole H_2 und gibt den Monoester der Adipinsäure. Die Hydrolyse von cis-trans-Muconsäuremonomethylester gibt die cis-trans-Muconsäure, mit Smp. 184° , welche unter Beimischung von cis-cis-Muconsäure vom Smp. 184° bei $180\text{—}184^\circ$ schmolz.

Die Veresterung der cis-trans-Säure oder des Halbesters VI mit Diazomethan in Äther liefert einen Dimethylester mit Smp. 75° , welcher fast identisch ist mit dem Dimethylester der cis-cis-Muconsäure, welcher den Smp. von $73,5^\circ$ hat. Der Mischschmelzpunkt der cis-trans- und cis-cis-Dimethylester gab aber eine nicht zu verkennende Depression von $15\text{—}20^\circ$, so daß anzunehmen ist, daß trotz der Ähnlichkeit sowohl der Säuren wie auch der Dimethylester es sich doch um zwei strukturell verschiedene Substanzen handelt. Der neue Ester war auch nicht identisch mit dem trans-trans-Muconsäuredimethylester, welcher bei 157° schmilzt.

Die Reaktionen der drei isomeren Muconsäuren mit Diphenyldiazomethan, wobei sich Benzhydrol-muconsäurediester bilden, sprechen auch für die Existenz des neuen Isomeren (cis-trans) der Muconsäure:



Cis-cis-Benzhydrol-muconsäurediester
 trans-trans-Benzhydrol-muconsäurediester
 cis-trans-Benzhydrol-muconsäurediester

Smp. 157°
 Smp. 191°
 Smp. 143,5°

Die Isomerisierung der cis-cis-Muconsäure zur cis-trans-Muconsäure bzw. zur trans-trans-Muconsäure studierten Elvidge, Linstead, Orkin und Sims unter besonders sorgfältigen Bedingungen (5). Unter Vermeidung von Hitze und Belichtung wurde die cis-cis-Muconsäure aus Phenol durch Peressigsäure-Oxydation nach Böeseken (6) dargestellt. Die erhaltene Säure hat man auf verschiedene Arten gereinigt und in die Dimethylester und Benzhydrolester übergeführt. Es wurde gefunden, daß die cis-cis-Muconsäure sich nicht verändert, wenn man sie in siedendem Methanol oder Äthanol umkrystallisiert. Auch die Auflösung der Säure in Alkali und ihre Wiedergewinnung durch Mineralsäure verändert die cis-cis-Konfiguration nicht. Die cis-cis-Muconsäure kann in fester Form vier Stunden bei 100° gehalten werden, ohne daß sie sich verändert. Auch die Einwirkung von Tageslicht während einiger Wochen war wirkungslos. Nicht einmal die Bestrahlung des cis-cis-Isomeren mit ultraviolettem Licht führte zu einer Konfigurationsänderung. Das Natriumsalz ist stabil gegen siedendes Wasser, wenigstens während kurzer Zeiten.

Anders verhält sich die cis-cis-Muconsäure gegenüber siedendem Wasser. Unter diesen Bedingungen erweist sie sich recht unbeständig. Bei der Umkrystallisation aus Wasser wird sie isomerisiert.

Die dabei entstehende Substanz muß wieder eine Muconsäure (cis-trans-Form) sein, weil die Hydrierung zur Adipinsäure führt. In wässriger Lösung wird cis-cis-Muconsäure durch Jod und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in das trans-trans-Isomere umgewandelt.

Die trans-trans-Konfiguration der schon lang bekannten trans-trans-Muconsäure vom Smp. 300° scheint gesichert zu sein. Wenn es neben der cis-cis-Form noch ein drittes Isomeres der Muconsäure gibt, so muß ihm die cis-trans-Konfiguration zukommen. Diese cis-trans-Muconsäure steht in bezug auf ihre Stabilität zwischen der cis-cis- und der trans-trans-Form, da sie einerseits aus der cis-cis-Form durch Kochen mit Wasser hervorgeht, andererseits in die trans-trans-Form durch ultraviolettes Licht übergeführt wird.

Analytisch reine cis-cis-Muconsäure wird durch Umkrystallisation aus Äthanol erhalten.

Absorption: Das Maximum der Absorption im Ultraviolett (259 mμ) befindet sich für alle drei Stereoisomeren der Muconsäure bei derselben Wellenlänge. Sowohl bei den stereoisomeren freien Muconsäuren wie auch bei den Estern (Methylester, Benzhydylester) nimmt die Intensität der Absorption in der Reihenfolge cis-cis, cis-trans, trans-trans, zu. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei β-Methylmuconsäuren und bei α-α'-Dimethylmuconsäuren gemacht (11) (14).

3. CIS-CIS-MUCONSAÜRE

Darstellungsmethoden:

a) Aus Phenol durch Peressigsäureoxydation

Böeseken und Engelberts (6), (7) erhielten cis-cis-Muconsäure durch Oxydation von Phenol mit Peressigsäure.

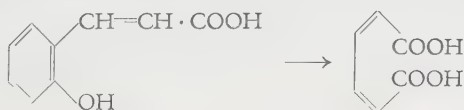
Neben cis-cis-Muconsäure entsteht Phenochinon, eine rote Molekülverbindung aus zwei Molekülen Phenol und einem Molekül p-Chinon. Die Oxydation richtet sich sowohl auf das zur Oxygruppe o-ständige als auch auf das p-ständige C-Atom. Im ersten Falle wird der Ring gesprengt und cis-cis-Muconsäure gebildet. Im zweiten Falle entsteht p-Chinon. Die cis-cis-Muconsäure darf nicht aus Wasser umkrystallisiert werden, da sie sich dabei nach Elvidge (5) in ihr cis-trans-Isomeres umlagert. Keine Isomerisierung tritt ein, wenn sie aus Methanol oder Äthanol umkrystallisiert wird. Smp. 187°.

b) Aus Salicylaldehyd mit Peressigsäure

Wacek (8) oxydierte Salicylaldehyd mit Peressigsäure unter Verwendung von p-Toluolsulfosäure als Katalysator. Die so erhaltene cis-cis-Muconsäure hat einen Smp. von 187°.

Wacek und Fiedler (9) oxydierten nach derselben Methode Brenzcatechin mit Peressigsäure. Auch in diesem Falle erhielten sie zum großen Teil cis-cis-Muconsäure.

c) Grundmann (10) dehnte die Oxydationen Böesekens u. a. auf substituierte Phenole aus mit der Absicht, Polyendicarbonsäuren zu erhalten. Die Oxydation von o-Cumarsäure mit Peressigsäure lieferte als einziges Spaltprodukt cis-cis-Muconsäure in geringer Ausbeute:

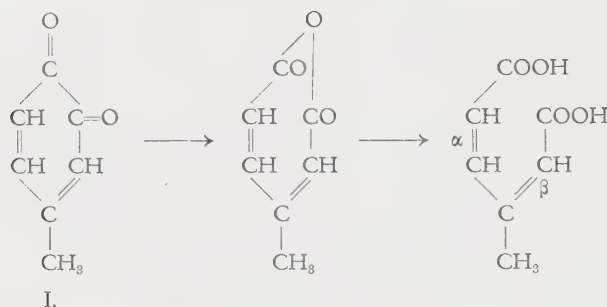


Belichtung beeinflusst diese Reaktion nicht unwesentlich. Bei Tageslicht entsteht ein Gemisch von cis-cis- und trans-trans-Muconsäure, im Dunkeln bildet sich nur das cis-cis-Isomere.

d) Während der Versuch, Benzol oxydativ aufzuspalten, nur niedermolekulare Stoffe wie CO_2 , Oxalsäure, Maleinsäure bzw. Fumarsäure liefert, gelingt im Tierorganismus die Aufspaltung des Sechseringes zu cis-cis-Muconsäure.

4. β -METHYLMUCONSAUREN

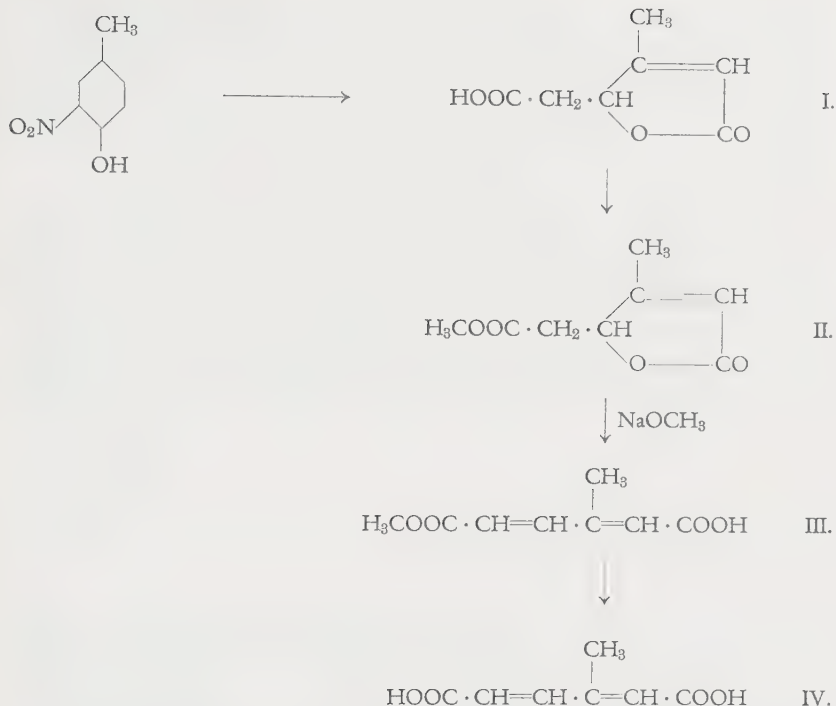
P. Karrer, R. Schwyzer und Neuwirth oxydierten 4-Methyl-o-Benzochinon mit Perphthalsäure und erhielten cis-cis-Methylmuconsäureanhydrid (11). Dieses geht durch Verseifen in β -Methylmuconsäure über:



β -Methylmuconsäure kann nach der Theorie in vier stereoisomeren Formen vorkommen: cis-cis, trans-trans, cis-trans, trans-cis, je nachdem, ob an der α - oder β -Kohlenstoffdoppelbindung die eine oder die andere Konfiguration verwirklicht ist.

Das von P. Karrer, R. Schwyzer und Neuwirth erhaltene β -Methylmuconsäureanhydrid muß cis-cis-Konfiguration besitzen. Für die aus dem Anhydrid durch Verseifen erhaltene β -Methylmuconsäure wurde ebenfalls die cis-cis-Konfiguration angenommen, was jedoch neulich von Elvidge und Mitarbeitern (12) bezweifelt wird. Von diesen Forschern wird die auf diesem Wege dargestellte β -Methylmuconsäure als die cis-trans-Form betrachtet.

Elvidge, Linstead und Sims stellten aus 3-Nitro-p-kresol mit Schwefelsäure das γ -Lacton der β -Methylmuconsäure (I) dar. Die Isomerisierung des Lactonesters (II) zu β -Methylmuconsäurehalbester (III); dessen Verseifung zu IV und der umgekehrte Vorgang, Wiederveresterung und Lactonisierung zu II bzw. zu I wurden von diesen Forschern ausgeführt.



Aus III bildet sich mit Ammoniak das Halbamid, welches leicht cyclisiert werden kann. Der aus III dargestellte β -Methylmuconsäuredimethylester kann nach partieller Verseifung zum Halbester nicht lactonisiert werden. Nicht lactonisierbar ist auch das Amid, das aus III mit SOCl_2 und Ammoniak entsteht. Von III leiten sich also ab: ein lactonisierbarer und ein nicht lactonisierbarer Halbester, ein lactonisierbares und ein nicht lactonisierbares Amid.

Die Umwandlung der β -Methylmuconsäure IV in eine höher schmelzende Form erfolgt unter der Einwirkung von heißem Alkali. Die hochschmelzende Form der β -Methylmuconsäure hat die trans-trans-Konfiguration, die aus Nitrokresol dargestellte Form IV ist die cis-trans- β -Methylmuconsäure.

Über die Konfiguration der β -Methylmuconsäure führen Elvidge und Mitarbeiter weiter aus:

Die Lactonsäure I wird mit Diazomethan oder mit methanol. Chlorwasserstoff in ihren Methylester verwandelt. Ihre Struktur wird durch die alkalische Hydrolyse, die zu β -Methylävlinsäure führt, bewiesen.

Der Lactonester II wird mit methanol. Natriummethylat zu einem β -Methylmuconsäurehalbester III isomerisiert. Die Hydrolyse gibt β -Methylmuconsäure vom Smp. $170\text{--}171^\circ$ (IV). Diese Methylmuconsäure scheint identisch mit derjenigen, die P. Karrer und Mitarbeiter (Smp. 173°) aus Methyl-*o*-benzochinon über das Anhydrid der β -Methylmuconsäure erhalten haben.

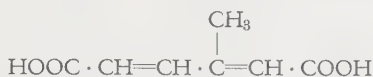
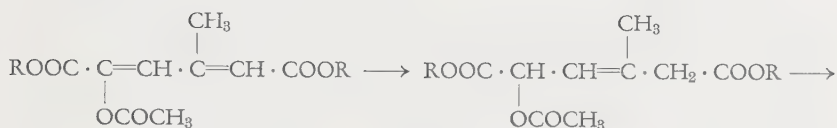
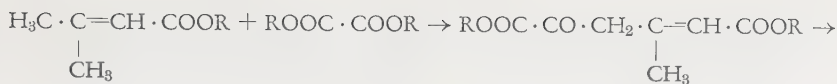
Wird die β -Methylmuconsäure mit Smp. 170° mit Alkali erhitzt, so lagert sie sich in eine höher schmelzende Form um (Smp. 230°). Diese hochschmelzende Form ist identisch mit der β -Methylmuconsäure, die aus β -Methyladipinsäure dargestellt wird. Diese Methylmuconsäure kann nicht lactonisiert werden, weshalb sie keine *cis*-Konfiguration besitzen kann. Eine Carboxylgruppe in *cis*-Stellung zum Acrylsäurerest kann leicht lactonisiert werden, das *trans*-Isomere hingegen nur schwer.



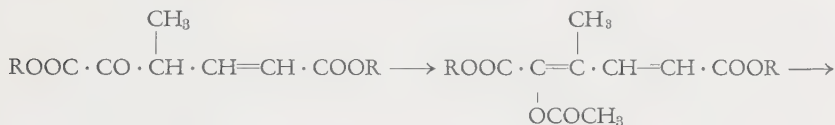
Der umgekehrte Vorgang, die Spaltung des Lactons (B $\rightarrow$ A) muß ein Produkt mit *cis*-Konfiguration an der α - β -Doppelbindung geben. Die hierbei neu entstehende γ - δ -Doppelbindung gibt Anlaß zur Bildung einer *trans*-Konfiguration an der neu entstandenen Äthylendoppelbindung, ähnlich wie bei der HBr-Abspaltung aus α - α' -Dibromadipinsäure. Wenn eine Muconsäure durch Ringöffnung entsteht, so muß das erste Reaktionsprodukt eine Säure mit *cis-cis*-Konfiguration sein. Ob nun die *cis*-Konfigurationen an den Doppelbindungen weiterhin bestehen können, hängt von der Stabilität des Molekülbaues ab. Im Muconsäureanhydrid ist die Konfiguration notwendigerweise *cis, cis*. Die durch Ringöffnung entstehende Muconsäure kann sich aber in eine andere Konfiguration umwandeln. Elvidge versuchte die Ringöffnung des β -Methylmuconsäureanhydrids unter besonders milden Bedingungen, aber es wurde wieder die Säure mit Smp. 170° erhalten.

In (13) beschreiben R. Kuhn und Grundmann zwei weitere Methoden zur Darstellung von β -Methylmuconsäure:

a) β - β' -Dimethylacrylsäureester wird mit Oxalester umgesetzt, das Reaktionsprodukt in der Enolform acyliert, mit Al-Amalgam zur Dihydroverbindung reduziert und schließlich mit Lauge Essigsäure abgespalten:



b) Ausgehend vom β -Äthylacrylsäureester und Oxalester gelangten sie über die Oxaloverbindung, das Acrylderivat und die Dihydroverbindung zur β -Methylmuconsäure:



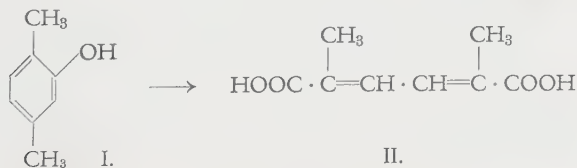
In beiden Fällen erhielten R. Kuhn und Grundmann dieselbe β -Methylmuconsäure vom Smp. 232° .

5. α - α' -DIMETHYLMUCONSAÜRE (14)

Die Darstellung der drei Isomeren

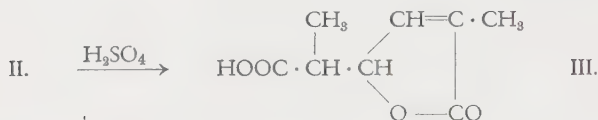
Im Zusammenhang mit dem Problem der cis-trans-Isomere bei den Muconsäuren unterwarfen neulich Elvidge, Linstead und Smith die bisher unbekannte α - α' -Dimethylmuconsäure einer eingehenden Untersuchung.

Die Darstellung der cis-cis-Dimethylmuconsäure (II) erfolgte durch Peressigsäureoxydation von p-Xylenol (I):

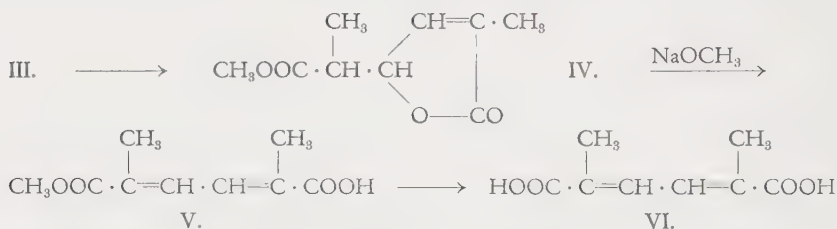


Die cis-trans-Säure geht aus der cis-cis-Form II durch die Behandlung mit kalter 80%iger H_2SO_4 hervor.

Hierbei isomerisiert sich die cis-cis-Dimethylmuconsäure zur ungesättigten Lacton-Säure (III):

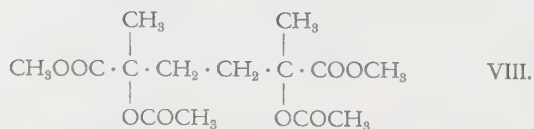


III bildet einen flüssigen Methylester (IV), welcher mit methanol. Na-Methylat behandelt, den isomeren $\alpha\alpha'$ -Dimethylmuconsäurehalbester ergibt (V). Die Hydrolyse von V führt zur $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-cis-trans-Muconsäure (VI), Smp. 182—185°:



V (Halbester) wie auch VI (Dicarbonsäure) werden mit Diazomethan in denselben Dimethylester vom Smp. 26—27° übergeführt. Bei der Hydrolyse $\text{V} \rightarrow \text{VI}$ hat also kein Konfigurationswechsel stattgefunden.

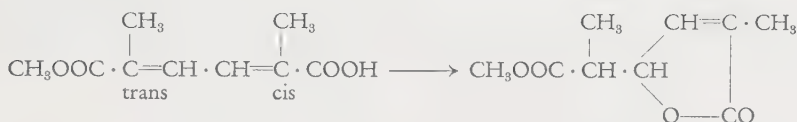
Durch längeres Kochen der cis-cis- $\alpha\alpha'$ -Dimethylmuconsäure mit kochendem Alkali geht sie zum Teil in die trans-trans-Form über, Smp. 320—322° (VII). Der Dimethylester von VII schmilzt bei 99 bis 100°. Die Autoren geben noch einen weiteren Weg an, der zur trans-trans- $\alpha\alpha'$ -Dimethylmuconsäure VII führt: Die Pyrolyse des $\alpha\alpha'$ -Diacetoxy- $\alpha\alpha'$ -dimethyladipinsäure-dimethylesters (VIII) bei 650° liefert eine neutrale Fraktion, die, verseift, trans-trans- $\alpha\alpha'$ -Dimethylmuconsäure ergibt:



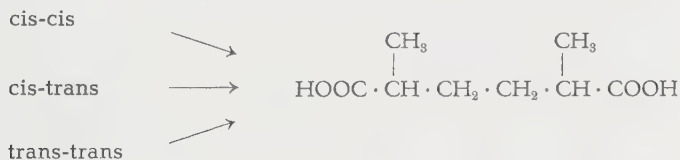
Über die Konfigurationen der cis-cis- $\alpha\alpha'$ -Dimethylmuconsäure (II), der cis-trans-Form (VI) und der trans-trans-Form (VII) führen Elvidge und Mitarbeiter aus:

Beim hochschmelzenden Isomeren (VII), Smp. 322°, handelt es sich um die trans-trans-Form. Dieses Isomere kann nicht lactonisiert werden.

Die durch Ringöffnung aus aromatischen Substanzen (Xylenol) erhaltene α - α' -Dimethylmuconsäure ist das cis-cis-Isomere. Es lactonisiert leicht zu III. Ferner kann cis-cis- α - α' -Dimethylmuconsäure zur hochschmelzenden Form VII isomerisiert werden. Über das Lacton III kann das cis-cis-Isomere in die cis-trans-Form VI verwandelt werden. Das Vorhandensein einer Doppelbindung mit cis-Konfiguration im Halbestere V macht sich dadurch bemerkbar, daß die Wiederlactonisierung ($V \rightarrow IV$) leicht erfolgt:



Bei der katalyt. Reduktion nimmt jede der drei isomeren α - α' -Dimethylmuconsäuren 2 Mole H_2 auf und liefert dabei eine Mischung von Meso- und Racemat-Form der α - α' -Dimethyladipinsäure:



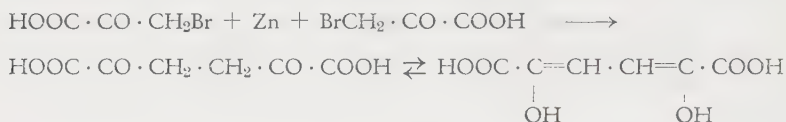
Absorption: Die Verschiebung der Hauptabsorptionsbande von 258 $\text{m}\mu$ nach 280 $\text{m}\mu$ beim Übergang von der verwandten Muconsäure zur α - α' -Dimethylmuconsäure schreiben Elvidge und Mitarbeiter einer Hyperkonjugation zu, die bedingt ist durch die zwei α -ständigen Methylgruppen.

Die Absorptionsmaxima der drei isomeren α - α' -Dimethylmuconsäuren wie auch der entsprechenden Ester liegen praktisch bei denselben Wellenlängen. Die Intensität der Absorption (ϵ) macht sich jedoch beim Übergang von der cis-cis in die cis-trans oder von der cis-trans in die trans-trans-Form deutlich bemerkbar, und zwar nimmt in der obigen Reihenfolge die Absorption zu.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Muconsäure und β -Methylmuconsäure in bezug auf ihre isomeren Formen.

6. $\alpha\alpha'$ -DIOXYMUCONSAURE-ESTER

Die Ester von Brombrenztraubensäure geben mit Zink oder Nickel-carbonyl behandelt den Diester der Diketo adipinsäure (15), welcher in der Enolform als Dioxymuconsäure aufgefaßt werden kann:



Eine andere Darstellungsmethode besteht darin, Cyclobuten-(1.2)-dicarbonsäuredimethylester nach Criegee (16) zum Diketo adipin-säuredimethylester aufzuspalten:

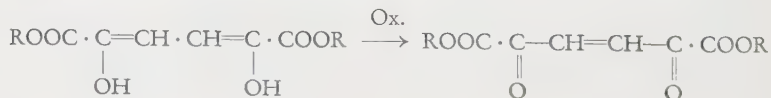


Der Diketo adipinsäure-dimethylester schmilzt bei $98-100^\circ$, aber unmittelbar nach dem Schmelzen wird die Schmelze auch bei weiterem Erwärmen fest. Erst bei 164° setzt erneutes Schmelzen ein. Die neu auskristallisierte Verbindung ist isomer mit dem Diketoester. Es lag die Vermutung nahe, daß es sich um die Dienol-Form der Diketo-adipinsäure handelt, da deren Entstehung mit der Ausbildung eines konjugierten Systems von Doppelbindungen verbunden ist. Der Beweis für die Dienol-Form wurde auf Grund folgender Reaktionen erbracht:

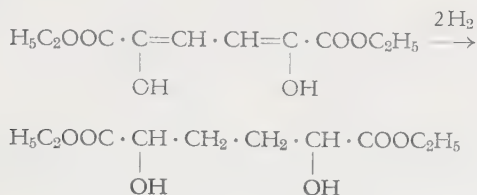
- 1) Intensive Eisenchlorid-Reaktion,
- 2) der Diketoester reagiert nicht mit Diazomethan, diese Dienol-Form bildet mit Diazomethan die Dimethoxymuconsäure,
- 3) der Dienolester besitzt eine scharfe Absorptionsbande bei $325 \text{ m}\mu$, der Diketo-ester zeigt keine Absorption im Wellen-längenbereich 240 bis $360 \text{ m}\mu$,
- 4) der Dienolester zeigt stark reduzierende Eigenschaften.

Von den drei möglichen Stereoisomeren des Dienolesters der $\alpha\alpha'$ -Dioxymuconsäure wurde nur eines gefunden.

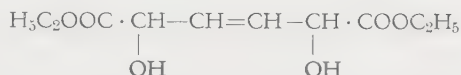
Oxydationsmittel wie FeCl_3 , Mercuri-acetat, führen die $\alpha\alpha'$ -Dioxymuconsäure in die $\alpha\alpha'$ -Dioxo-dihydromuconsäure über:



Die Hydrierung des $\alpha\text{'-Dioxy}$ muconsäure-diäthylesters mit Palladium in Alkohol gibt ein Gemisch von meso- (Smp. 174°) und d, l- $\alpha\text{'-Dioxy}$ adipinsäure (Smp. 146°):



Mit Al-Amalgam erhält man aus $\alpha\text{'-Dioxy}$ muconsäure-diäthylester die Dihydroverbindung:

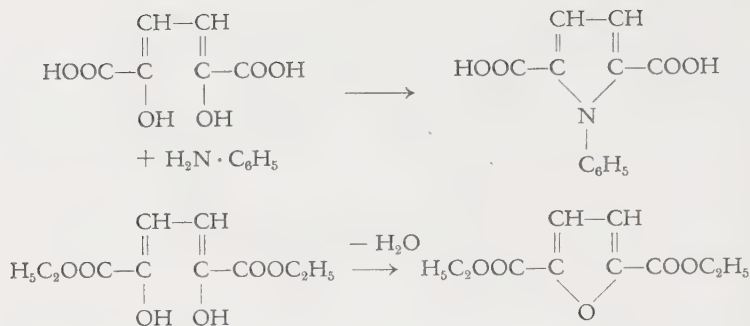


Diese Dihydroverbindung zeigt keine nennenswerte Absorption bei Wellenlängen über 200 $\text{m}\mu$, während $\alpha\text{'-Dioxy}$ muconsäure-diäthylester bei 325 $\text{m}\mu$ ein Maximum aufweist. Daraus kann geschlossen werden, daß bei der Amalgam-Hydrierung unter 1,4-Addition jegliche Konjugation unterbrochen wird.

Läßt man auf $\alpha\text{'-Dioxy}$ muconsäure-diäthylester in Eisessig/Pyridin Zinkstaub und Essigsäureanhydrid einwirken, so erhält man einen Halbester, dessen Verseifung mit methanolischer KOH trans-trans-Muconsäure vom Smp. 305° liefert. Diese bemerkenswerte Reaktion, bei der zwei Hydroxyl- bzw. zwei Acetoxy-Gruppen durch zwei H-tome ersetzt werden, erinnert an die Entfernung der Acetylgruppe aus den Oxalo-polyen-carbonsäureestern durch Hydrierung (18).

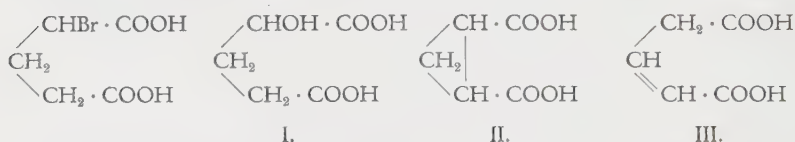
Ringschlüsse mit $\alpha\text{'-Dioxy}$ muconsäurediäthylester:

Als 1,4-Dioxyverbindung bildet $\alpha\text{'-Dioxy}$ muconsäurediäthylester mit Aminen N-substituierte Pyrroldicarbonsäureester, H_2SO_4 entzieht Wasser unter Bildung von Furandicarbonsäureestern. Auch Aminosäuren wie Glykokoll, α - und β -Alanin und Aminobuttersäure reagieren mit $\alpha\text{'-Dioxy}$ muconsäurediäthylester. Andere Aminosäuren wie Phenylalanin, Tryptophan, Lysin, Histidin, Ornithin, Cystein, Methionin und Serin reagieren dagegen mit der Verbindung nicht.

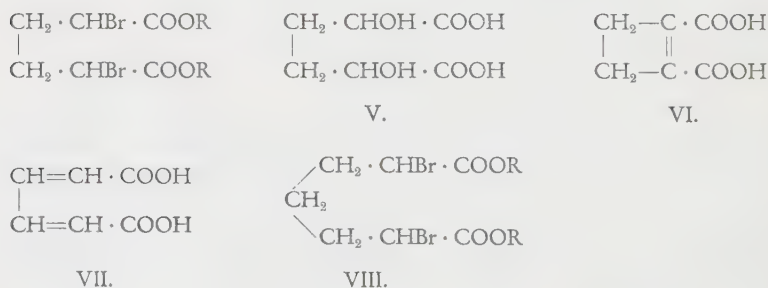


7. PENTADIEN-(1.3)-DICARBONSAURE-(1.5) = PIPERYLENDICARBONSAURE (19)

Die Einwirkung von Alkali auf Mono- α -halogenderivate von Dicarbonsäuren kann verschiedene Reaktionsprodukte liefern. Aus Monobromglutarsäure kann eine Oxysäure (I) oder eine cyclische Säure (II) oder eine ungesättigte Säure (III) entstehen.

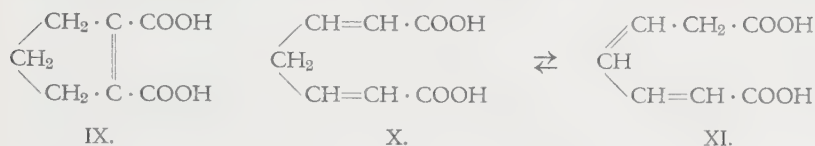


Im Falle der α - α' -Dihalogenadipinsäure-ester erhält man durch Einwirkung von Alkali eine kleine Menge Cyclobutensäure (VI), ferner Muconsäure (VII) und die Dioxysäure (V).



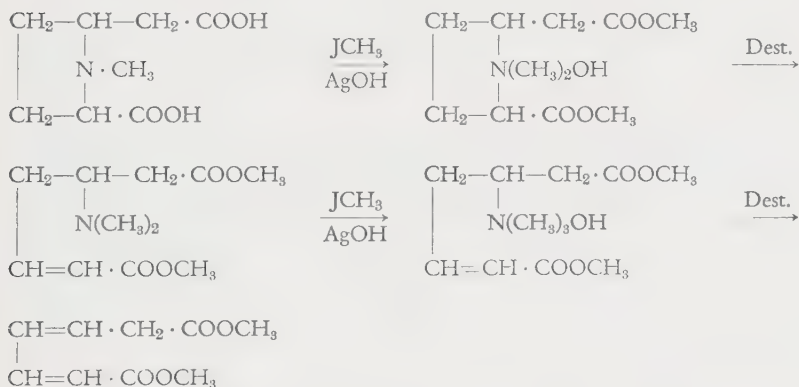
Bei der Untersuchung von α - α' -Dibrompimelinsäure-ester (VIII) wurde starke Neigung zur Bildung cyclischer Verbindungen

beobachtet: Cyclopenten-dicarbonsäure (IX). Mit konz. Alkali entstand die doppelt ungesättigte Dicarbonsäure (X).



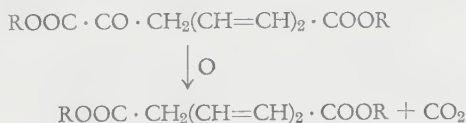
Es ist wahrscheinlich, daß die primär entstehende doppelt ungesättigte Dicarbonsäure (X) in ihr Isomeres übergeht (XI):

Diese Isomerisierung ist um so wahrscheinlicher, weil dabei ein konjugiertes System von Doppelbindungen entsteht, welches ihr die größere Beständigkeit verleiht. XI dürfte also identisch sein mit der Piperylendicarbonsäure, die Willstätter (Ber. 28, 3287) bei der erschöpfenden Methylierung der Tropinsäure erhalten hat:



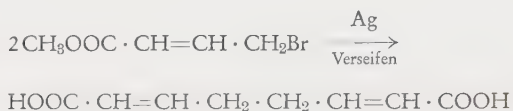
Piperylendicarbonsäure schmilzt bei 169°. Der Permanganat-Abbau gibt Malonsäure und Oxalsäure. Die Reduktion liefert Pimelinsäure.

Kuhn und Grundmann (20) stellten die Piperylendicarbonsäure ausgehend von Sorbinsäureester mit Oxalester über die Oxalosorbinsäure dar. Oxydiert man die Oxalosorbinsäure mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung, so geht sie als α -Ketocarbonsäure in die um ein C-Atom ärmere Piperylendicarbonsäure über:



8. HEXADIEN-(1.5)-DICARBONSÄURE-(1.6)

Im Zusammenhang mit einer neuen Synthese des Tropinons stellten P. Karrer und Alagil diese Säure dar (21). Durch Bromierung von Crotonsäuremethylester mit N-Bromsuccinimid wurde γ -Brom-crotonsäuremethylester erhalten. Fein verteiltes Silber spaltet das Brom aus dem Bromester ab und es entsteht ein Estergemisch, das die Methylester zweier Säuren enthält. Nach Verseifen der Ester konnten zwei kristallisierte Dicarbonsäuren isoliert werden, von denen die eine bei 145—146°, die andere bei 241—243° schmilzt. Die hochschmelzende Form ist gemäß ihrer Bildung und entsprechend ihrer Reduzierbarkeit zu Korksäure eine Hexadien-(1.5)-dicarbonsäure-(1.6):



Die Theorie sieht für eine solche Säure drei cis-trans-Formen voraus:

Aus $\alpha\alpha'$ -Dibromkorksäure stellten Hell und Rempel (22) mit alkoholischer KOH eine Säure mit der gleichen Bruttoformel dar. Sie sublimiert ohne zu schmelzen. Gass und Ingold (23) unterwarfen diese Säure der Reduktion, wobei sie die Dihydrosübercolsäure und Korksäure erhielten. Die KMnO_4 -Oxydation ergab Oxalsäure und Bernsteinsäure. Die Hexadien-(1.5)-dicarbonsäure-(1.6) addiert in Eisessig leicht zwei Mol HBr und geht dabei über in die $\beta\beta'$ -Dibromkorksäure, welche mit Methylamin in der Hitze N-Methyl-pyrrolidin $\alpha\alpha'$ -diessigsäure-diäthylester liefert.

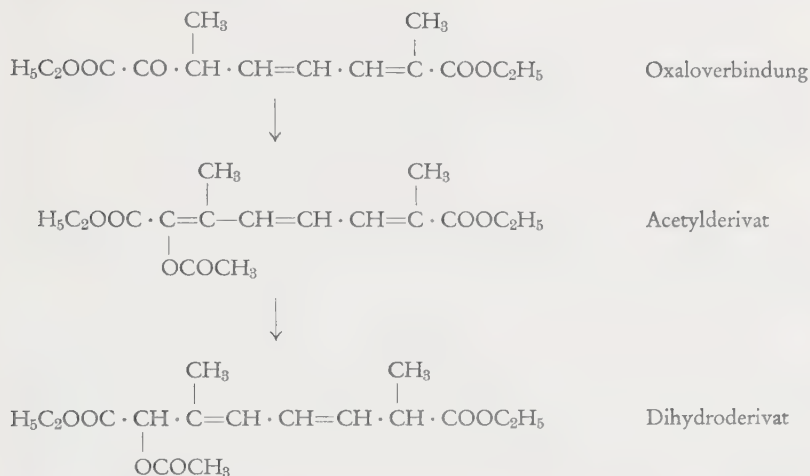
9. (1.5)-DIMETHYL-HEXADIEN-(2.4)-DICARBONSÄURE-(1.6)

R. Kuhn und Livada (13) synthetisierten diese Dicarbonsäure ausgehend vom α -Pental. Das α -Pental gibt mit α -Brompropionsäure-äthylester und Zink nach Reformatsky einen Oxyester, aus welchem mit KHSO_4 Wasser abgespalten wird unter Bildung des 1-Methylhexadien-(1.3)-carbonsäure-1-äthylester:

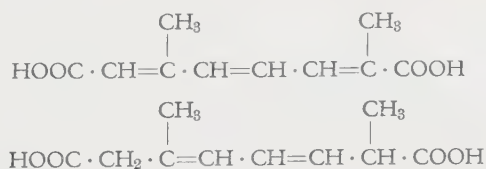


Diese Verbindung wird mit Oxalester kondensiert. Es bildet sich 5-Oxalo-1-methyl-pentadien-(1.3)-carbonsäure-1-ester. Aus der Enol-

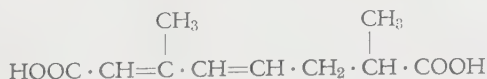
form dieser Verbindung wird mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung und aus dieser durch Reduktion mit Al-Amalgam das Dihydroderivat dargestellt:



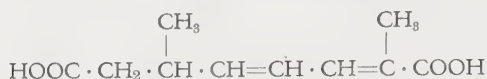
Das Dihydroderivat spaltet unter der Einwirkung von KOH Essigsäure ab, wobei sich 1.5-Dimethyl-hexatrien-dicarbonsäure bildet. Bei der Hydrierung mit Na-Amalgam liefert sie unter 1.6-Addition die 1.5-Dimethyl-hexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(1.6):



Diese 1.5-Dimethyl-hexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(1.6) kann in ihr Isomeres übergeführt werden: Durch Anlagerung von zwei Mol HBr erhält man die ölige α -Dimethyldibromkorksäure, aus welcher mit Silbernitrat in Pyridin wieder zwei Mol HBr abgespalten werden. Das neue Isomere schmilzt bei 145—146°. Das Absorptionsspektrum dieser Säure stimmt mit demjenigen der Sorbinsäure nach Höhe und Lage der Bande bei 265 m μ überein. Dies beweist, daß beide Doppelbindungen untereinander und mit einer der beiden Carboxylgruppen in Konjugation stehen, so daß dieses Isomere entweder die Konstitution einer 1.5-Dimethyl-hexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.6):



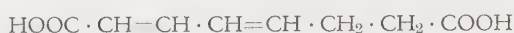
oder einer 1.5-Dimethyl-hexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.6) haben muß:



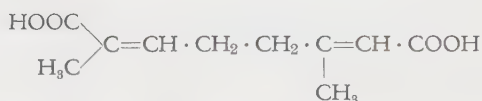
Eine ähnliche Verschiebung der Doppelbindungen haben Kuhn und Grundmann (10) auch bei der Butadien-(1.4)-diessigsäure



bei Addition und Wiederabspaltung von zwei Mol HBr beobachtet. In diesem Falle ergab diese Umwandlung Hexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.6):



Ein drittes Isomere der 1.5-Dimethyl-(2.4)-hexadien-dicarbonsäure-(1.6) ist die sogenannte Hildebrandt'sche Säure, die nach Verfütterung von Geraniol bzw. Citral im Harn von Hunden auftritt. R. Kuhn (24) zeigte, daß der Hildebrandt'schen Säure nachstehende Formel zukommt:



Der Ozonabbau dieser doppelt ungesättigten Dicarbonsäure gibt Brenztraubensäure, Lävulinaldehyd und Glyoxylsäure.

Die Hildebrandt'sche Säure ist das asymmetrische Dimethylderivat der Subercolsäure. Sowohl die Subercolsäure:



wie auch die Dimethylsubercolsäure (Hildebrandt'sche Säure) sind synthetisiert worden, erstere aus Dibromkorksäureester, letztere aus α - ϵ -Dimethyl- α - ζ -dibromkorksäureäthylester.

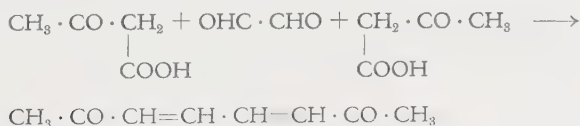
II. TEIL

Doppelt ungesättigte Diketone

1) OCTADIEN-(3.5)-DION-(2.7)

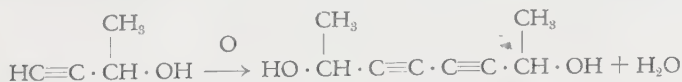
Für die Darstellung dieses doppelt ungesättigten Diketons, welches eine interessante Substanz für Synthesen auf dem Polyengebiet ist, sind zwei Methoden ausgearbeitet worden.

a) P. Karrer und C. H. Eugster gewannen Octadien-(3.5)-dion-(2.7) durch Kondensation von Glyoxal mit Acetessigsäure in Gegenwart von Piperidin (25). Bei dieser Kondensation sind ganz bestimmte Versuchsbedingungen einzuhalten, aber auch unter optimalen Bedingungen sind die Ausbeuten bescheiden:



Das Diketon schmilzt bei 126° und besitzt ein Absorptionsmaximum bei 276 m μ . Mit Zinkstaub in Pyridin/Eisessig läßt sich Octadien-(3.5)-dion-(2.7) leicht zum Octen-4-dion-(2.7) reduzieren. Das Octen-4-dion-(2.7) war ein wichtiger Baustein in der Carotinoidsynthese von P. Karrer und C. H. Eugster.

b) Inhoffen (26) stellte später das Octadien-(3.5)-dion-(2.7) ausgehend von Butin-1-ol-3 dar, das nach Reppe aus Acetylen und Acetaldehyd leicht zugänglich ist. Durch Dimerisierung des Butinols mittels Sauerstoff in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid und Aluminiumchlorid entsteht das Octadiin-(3.5)-diol-(2.7):

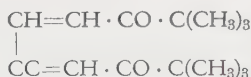


An beiden Acetylengruppen wird je ein Mol Wasserstoff bei Gegenwart von partiell mit Chinolin vergifteter Palladiumkohle als Katalysator angelagert. Die Oxydation der sekundären Alkoholgruppen zu Ketogruppen wurde mit tertiärem Butylchromat vorgenommen.

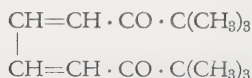
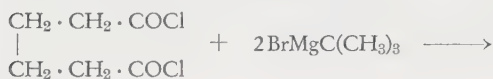
F. Sondheimer und B. C. L. Weedon (29) haben eine dritte Darstellungsmethode für Octadien-(3.5)-dion-(2.7) mitgeteilt. Muconsäuredichlorid gibt mit Dimethyl-Cadmium, allerdings in nur 2%iger Ausbeute, das Octadiendion vom Smp. 126°.



Fuson und Robinson (30) stellten das Hexamethylderivat des Octadien-(3.5)-dions-(2.7) dar:



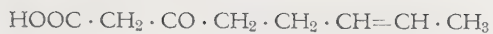
Adipinsäuredichlorid wird mit tertiärem Butylmagnesiumchlorid umgesetzt, das Reaktionsprodukt bromiert und schließlich mit Diäthylamin Bromwasserstoff abgespalten: Smp. 145°.



2) 3.8-DECADIEN-(2.5)-DION

Milton S. Schechter, Green und La Forge (32) gelangten auf folgendem Wege zu diesem doppelt ungesättigten Diketon: 5-Hepten-2-on wird mit Kohlensäureester in Gegenwart von Natriumhydrid umgesetzt. Der dabei entstehende 3-Oxo-6-octensäureester wird verseift und mit Methylglyoxal kondensiert. Hierbei entsteht 3-Hydroxy-8-decen-(2.5)-dion, welches mit Essigsäureanhydrid anhydriert in 3.8-Decadien-(2.5)-dion verwandelt wird. Smp. 52—53°:





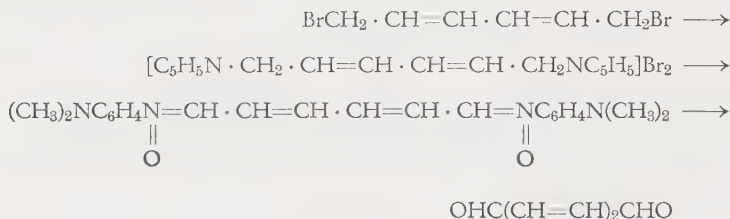
Ausgehend vom 5-Hexen-2-on erhielten dieselben Forscher auf analogem Wege das 3.8-Nonadien-(2.5)-dion.

III. TEIL

Doppelt ungesättigte Dialdehyde

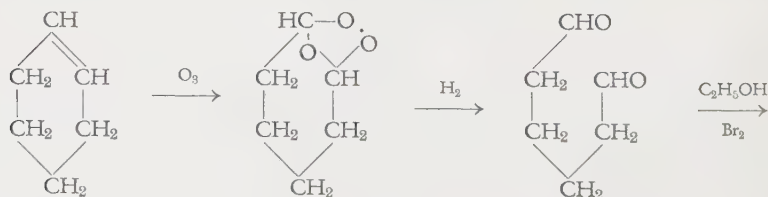
1) MUCONDIALDEHYD (32)

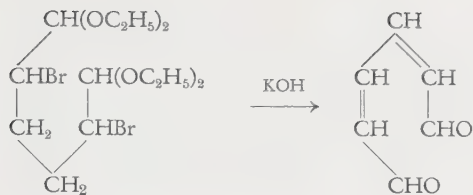
Muconsäuredialdehyd erhielten wir ausgehend von 1.6-Dibromhexadien-(2.4). Er wurde daraus nach der Methode von Kröhnke über das Dipyridiniumsalz und das Dinitron in bescheidener Ausbeute, aber leicht rein erhalten:



Muconsäuredialdehyd krystallisiert in feinen hellgelben Nadelchen, die bei 117° schmelzen. Das Absorptionsspektrum des Dialdehyds zeigt in Alkohol ein Absorptionsmaximum bei $269 \text{ m}\mu$.

Fischer (33) erhielt Muconsäuredialdehyd ausgehend von Cyclohexen, welches zu diesem Zweck bei -50° in Essigester ozonisiert wird. Die katalytische Hydrierung des erhaltenen Ozonids führt zum Adipindialdehyd. Dieser wird bromiert, acetalisiert und schließlich werden mit KOH 2 Mol Bromwasserstoff abgespalten. Das reine Muconsäuredialdehyd-äthylacetal gibt mit Weinsäure hydrolysiert in guter Ausbeute den Muconsäuredialdehyd. Er erwies sich identisch mit dem von uns erhaltenen Dialdehyd.



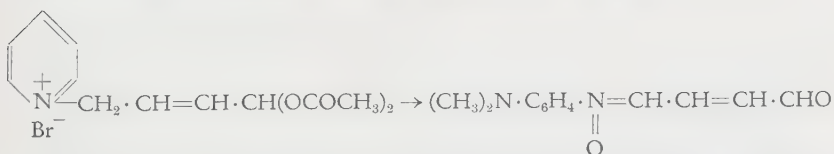


2) OCTADIEN-(2.6)-DIAL-(1.8)

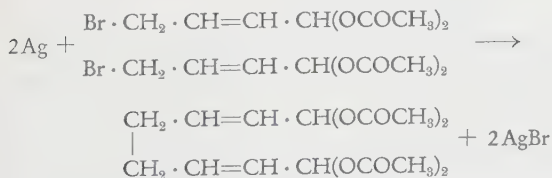
H. Schmid und E. Grob (34) unterwarfen das Crotonaldehyddiacetat der Bromierung mit N-Bromsuccinimid. Belichtung und Dibenzoylperoxyd beschleunigen die Reaktion, die in CCl_4 ausgeführt wird. Das erhaltene γ -Bromcrotonaldehyddiacetat



ist ein Öl, das im Hochvakuum unzersetzt destilliert. Aus γ -Bromcrotonaldehyd wurde nach Kröhnke mit Pyridin das Pyridiniumsalz und aus diesem mit p-Nitrosodimethylanilin das Nitron dargestellt, wobei die beiden Acetylgruppen abgespalten werden:



Durch Abspaltung des Broms aus dem γ -Bromcrotonaldehyddiacetat mit molekularem Silber erhielten H. Schmid und E. Grob den Dialdehyd in Form des Tetra-acetats:



Das Tetra-acetat ist ein hellgelbes viskoses Öl. Octadien-(2.6)-dial-(1.8) erhielten die Autoren aus dem Tetra-acetat durch Verseifen mit Eisessig und Schwefelsäure. Octadien-(2.6)-dial-(1.8) siedet bei 115 bis 125° (12 mm). Es ist ein sehr unbeständiges Öl, das sich in der Luft rasch braun färbt.

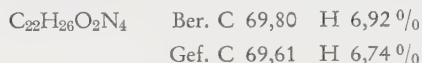
IV. EXPERIMENTELLER TEIL

1) DARSTELLUNG DES MUCONSAURE-DIALDEHYDS (32)

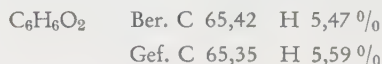
10 g 1.6-Dibromhexadien-(2.4) wurden mit 20 cm³ trockenem Pyridin gemischt und fünf Minuten vorsichtig auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Krystallinat des Dipyridiniumsalzes abgenutscht, mit Äther gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Entfärbungskohle umkrystallisiert. Dieses Dipyridiniumsalz bildet feine, glänzende Blättchen, die bei 211° (unkorr.) schmelzen.



7 g des Dipyridiniumsalzes und 5,6 g p-Nitrosodimethylanilin wurden in 500 cm³ Alkohol gelöst und mit 35 cm³ Natronlauge versetzt, wobei sich die Flüssigkeit erwärmte und rot wurde. Nach einer Stunde verdünnte man mit 200 cm³ Wasser; das Nitron schied sich als roter Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Verweilen des Reaktionsgemisches im Kälteschrank wurde es abgenutscht, mit Alkohol, in dem es äußerst wenig löslich ist, ausgekocht und aus kochendem Chloroform umkrystallisiert. Die Verbindung bildet glänzende, rotviolette Blättchen, die bei 211° schmelzen (unkorr.).



3,2 g des Nitrons wurden mit 150 cm³ n. Salzsäure und 200 cm³ Äther übergossen und die Mischung eine Stunde geschüttelt. Nach der Trennung der beiden Schichten haben wir die wässrige Phase noch viermal mit Äther ausgezogen, die vereinigten Ätherextrakte mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und den krystallinen Rückstand aus Ligroin wiederholt umkrystallisiert. So erhielt man 300 mg, d. h. 32 % der Theorie, an Muconsäuredialdehyd in Form feiner, leicht gelblicher Nadelchen. Smp. 117° (unkorr.).



Zur Charakterisierung des Mucondialdehyds wurden das Phenylhydrazon (Smp. 219° nicht korr.), das Semicarbozon (Smp. 256° nicht korr.) und die Schiff'sche Base mit Anilin (Smp. 164°) dargestellt. Es wurden mit dem Mucondialdehyd noch zahlreiche Versuche ausgeführt, die jedoch im allgemeinen negativen Verlauf nahmen.

1. Anlagerung von Bromwasserstoff:

200 mg Mucondialdehyd versetzt man bei 0° mit Eisessig, welcher mit HBr gesättigt war. Es trat sofort intensive Grünfärbung auf, die nach kurzer Zeit blauschwarz wurde. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein schwarzer Niederschlag aus, der in allen Lösungsmitteln unlöslich war.

2. Anlagerung von Brom:

Zu 60 mg (0,55 mM.) Mucondialdehyd in Chloroform wurden 176 mg Br_2 (1.1 mM.) (berechnete Menge) zugegeben, wobei vollständige Entfärbung eintritt. Das Chloroform wurde im Vakuum abdestilliert und das braune, stechend riechende Öl mit Ligroin behandelt, worin es sich nur zum Teil löst, es verbleibt ein schwarzer Rückstand. Auch in Ligroin gelingt die Krystallisation nicht, da sich wiederum ein schwarzes Öl abscheidet.

3. Darstellung der Octatetraen-dicarbonsäure

150 mg Dialdehyd, 1 cm³ Pyridin, 1,0 g Malonsäure, 2 Tropfen Piperidin wurden 4 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Die anfangs schwach gelbe Lösung wurde beim Zusatz des Piperidins sofort dunkelbraun. Nach Abkühlung säuerte man mit verd. Schwefelsäure an, versetzte mit der dreifachen Menge Wasser, fügte Äther hinzu und schüttelte aus. Im Äther löste sich das Reaktionsprodukt nicht, was den Literaturangaben über die Octatetraendicarbonsäure entspricht. (Octatetraendicarbonsäure ist unlöslich in allen org. Lösungsmitteln.)

Der Niederschlag in der wässrigen Schicht wurde nun abfiltriert, mit viel Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen.

Dicarbonsäuredimethylester

Die Dicarbonsäure wurde in Chloroform suspendiert und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt. Es trat sofort vollkommene Lösung ein, weil der Dimethylester im Gegensatz zur Dicarbonsäure in org. Lösungsmitteln löslich ist. Nach Verdampfen des Chloroforms blieb ein dunkler mißfarbener Rückstand zurück. Dieser wurde zunächst mit Methanol, dann mit Äther extrahiert. Aus dem Äther konnte nur eine ganz geringe Substanzmenge isoliert werden, die nicht

weiter untersucht wurde. Aus dem Methanol hat man nach Verdampfen desselben einen bräunlichen Rückstand isoliert, der keine Säureeigenschaften aufwies. Vermutlich handelt es sich um den Dimethylester. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Reinigung der Dicarbonsäure über das Na-Salz

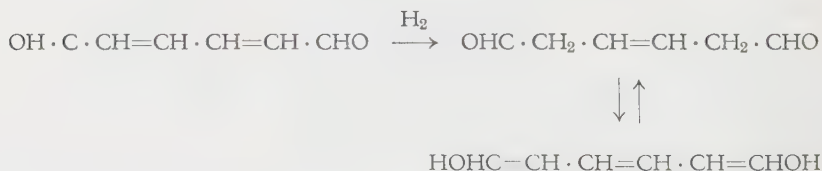
Das Produkt der Malonsäuresynthese wurde in 1 n NaOH gelöst und mit verd. Schwefelsäure wieder gefällt. Die Säure fiel kolloidal aus und mußte abzentrifugiert werden. Die abgegossene Lösung war farblos, so daß auf diesem Wege keine Reinigung möglich war.

4. Umsetzung des Mucondialdehyds mit Aceton

150 mg Mucondialdehyd und 300 mg Aluminiumbutylat wurden im Bombenrohr mit 10 cc Aceton 6 Stunden auf 40° erwärmt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags konnte aus dem Aceton der Mucondialdehyd weitgehend regeneriert werden.

5. Partielle Hydrierung des Mucondialdehyds

30 mg Platinoxid wurden in 10 cc Alkohol abs. in einer Schüttelente mit H₂ gesättigt und hierauf mit der Lösung von 110 mg Aldehyd in Alkohol mit der Schüttelente vereinigt und geschüttelt. Innerhalb weniger Minuten war die für 1 Mol berechnete Wasserstoffmenge (45 cc) aufgenommen, wobei eine schwache Rotfärbung auftrat. Nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum erhielt man als Rückstand ein rotbraunes Öl. Es wurde vermutet, daß das Dihydroderivat vielleicht als Di-Enol vorliege.



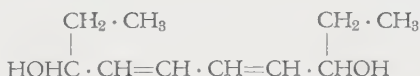
Darum wurde der Versuch zur Verätherung mit Diazomethan unternommen. Beim Versetzen mit ätherischer Diazomethanlösung fand jedoch keine Stickstoffentwicklung statt. Der aus dem Äther wiedergewonnene ölige Rückstand wurde schließlich im Hochvakuum destilliert, wobei man eine mißfarbene ölige Fraktion erhielt, die nicht weiter untersucht wurde.

6. Umsetzung mit Grignard'schen Verbindungen

a) mit Äthylmagnesiumbromid:

Zu einer ätherischen Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, bereitet aus 72 mg Magnesium und 330 mg Äthylbromid wurden 110 mg Mucondialdehyd gegeben und 1 Stunde lang gekocht. Die Lösung hat man auf Eis gegossen, mit 2 HCl angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Aus dem getrockneten Äther wurde der unveränderte Mucondialdehyd wiedergewonnen.

Ein zweiter Versuch mit Äthylmagnesiumbromid wurde zur Erhöhung der Reaktionstemperatur in Dibutyläther ausgeführt. Die Temperatur hielt man 2 Stunden auf $110\text{--}120^\circ$. Nach Zersetzung der überschüssigen Grignard'schen Verbindungen mit Eis und Ansäuern wurde aus dem Äther ein gelbbraunes Öl gewonnen, welches im Hochvakuum in zwei Fraktionen zerlegt werden konnte: 1. Fraktion bei 80° , 2. Fraktion $80\text{--}90^\circ$ (gelbes Öl). Nach zweimaliger Destillation dieser Hauptfraktion im Hochvakuum (Sdp. 0,05 mm $80\text{--}83^\circ$) ergab die Analyse einen für das Diol etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt:



C ber. 70,60 %,	C gef. 71,58 %
H ber. 10,60 %,	H gef. 10,67 %.

Der Versuch, Mucondialdehyd mit Benzylbromid in Äthyläther in Reaktion zu bringen, hatte keinen Erfolg. Der Versuch in Dibutyläther wurde nicht ausgeführt.

2) OZONABBAU DES 3-BROM-HEXADIENS-(1.4) (35)

Für das Monobromierungsprodukt des Diallyls mit N-Bromsuccinimid haben P. Karrer und W. Ringli (36) folgende Formel aufgestellt:



welche sie durch die Darstellung des Carbinols mit Mg und Benzophenon und durch dessen Abbau (37) beweisen konnten. L. Bateman, J. I. Cunneen & H. P. Koch (38) äußerten später auf Grund des Ultrarotspektrums die Ansicht, daß es sich beim Monobromierungsprodukt des Diallyls um das 6-Brom-hexadien-(1.4) handelt. Durch den Ozonabbau konnten wir aber für das Monobromierungsprodukt des Diallyls die Konstitution des 3-Bromhexadien-(1.4) beweisen.

1,770 g des Bromids wurden in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung während acht Stunden mit Ozon behandelt, wobei sich das Ozonid als viskoses Öl abschied. Hierauf destillierte man den Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum vorsichtig ab, fügte 100 cm³ Wasser hinzu und kochte das Reaktionsgemisch unter gleichzeitiger Einleitung der gasförmigen Reaktionsprodukte in eine Dimedonlösung während ca. zwei Stunden.

Die Formaldehyd-Bestimmung führten wir nach der Methode von John H. Yoe und Lewis C. Reid aus, bei welcher die Bestimmung mit einer durch Natriumacetat und Salzsäure auf pH 4,6 gepufferten Dimedonlösung geschieht. Man filtriert nach zwölfstündigem Stehen die Fällung durch einen Glasfildertiegel, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 60° bis zur Gewichtskonstanz.

Aus 1,770 g 3-Brom-hexadien-(1,4) erhielten wir bei der beschriebenen Verarbeitung 1,90 g einer Mischung von Aldehyddimedonverbindungen, die im Rohzustand bei 130—140° schmolz. Die Hälfte dieser Menge haben wir aus Alkohol umkrystallisiert und dabei die Formaldehyd-dimedonverbindung vom Smp. 186° rein erhalten.

Die andere Hälfte des Rohproduktes wurde nach D. Vorländer auf die Acetaldehyd-dimedonverbindung aufgearbeitet (39). Man erwärmte das Rohprodukt mit der vier- bis fünffachen Menge Eisessig, versetzte mit eiskaltem Wasser und filtrierte nach zwölf Stunden den Niederschlag ab. Er wurde hierauf mit kalter Sodalösung geschüttelt, wobei die Formaldehydverbindung in Lösung geht und aus dem alkalischen Filtrat mit Essigsäure gefällt werden kann, während die Acetaldehydverbindung durch das Erhitzen mit Eisessig in Anhydrid verwandelt wird, das in kalter Sodalösung unlöslich ist. Auf diese Weise erhalten wir das Anhydrid der Acetaldehyd-dimedonverbindung vom Smp. 174°.

3) DARSTELLUNG EINES ISOMEREN DES TRANS-TRANS-SORBINALKOHOLS

In ausgedehnten Versuchen wurde die Reduktion des cis-cis-Muconsäuredimethylesters (nach Elvidge vielleicht des cis-trans Isomeren) mit Lithiumaluminiumhydrid zum Mucondiol untersucht. Das gesuchte Mucondiol konnte nicht in ganz reiner Form erhalten werden. Hingegen wurde beobachtet, daß die eine Estergruppe des Muconsäuredimethylesters bis zur Methylgruppe, die andere auf normale Art bis zur Alkoholgruppe reduziert worden war, so daß statt des erwarteten Mucondiols Sorbinalkohol erhalten wurde:

Die ätherische Lösung von 8,0 g cis-cis-Muconsäuredimethylester wird langsam zu 3,6 g LiAlH₄ in Äther abs. zugetropft, wobei heftiges Sieden eintritt, dann das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden am

Rückfluß gekocht. Zur Zerstörung des überschüssigen LiAlH_4 tropft man, solange noch eine Reaktion eintritt, Essigester hinzu. Unter Kühlung wird mit wenig Wasser versetzt und dann mit 2n HCl angesäuert. Hierauf extrahiert man die Flüssigkeit im Scheidetrichter 5mal mit 100 cc Äther, trocknet den Ätherextrakt über Na_2SO_4 , filtriert und destilliert den Äther über eine Kolonne ab.

Da die Methoxybestimmung am Rückstand positiv ist (unveränderter Muconsäuredimethylester), unterwerfen wir das Reaktionsprodukt (4 cc) der Verseifung mit 10 cc 10%iger methanolischer KOH in der Kälte während 12 Std. Nach Zugabe von 55 cc Wasser extrahiert man erneut mit Äther 5mal. Der getrocknete Äther wird über eine Widmer-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand, der einen intensiven Geruch besitzt, wird bei 12 mmHg destilliert, wobei eine Hauptfraktion bei 80—90° übergeht. Die Analyse stimmt nicht auf das erwartete Diol; es wird angenommen, es liege ein Gemisch von Sorbinalkohol und Mucondiol vor. Da das Diol in Wasser besser löslich sein muß als der Sorbinalkohol, wird das Rohprodukt in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung einige Male mit 5 cc Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird sie eingedampft und der Rückstand aus einer kleinen Kugelhöhle destilliert. Hauptfraktion ca. 500 mg. Sdp. 68—70°.

Analyse: C ber. 73,40 %, C gef. 72,19 %

H ber. 10,20 %, H gef. 9,91 %.

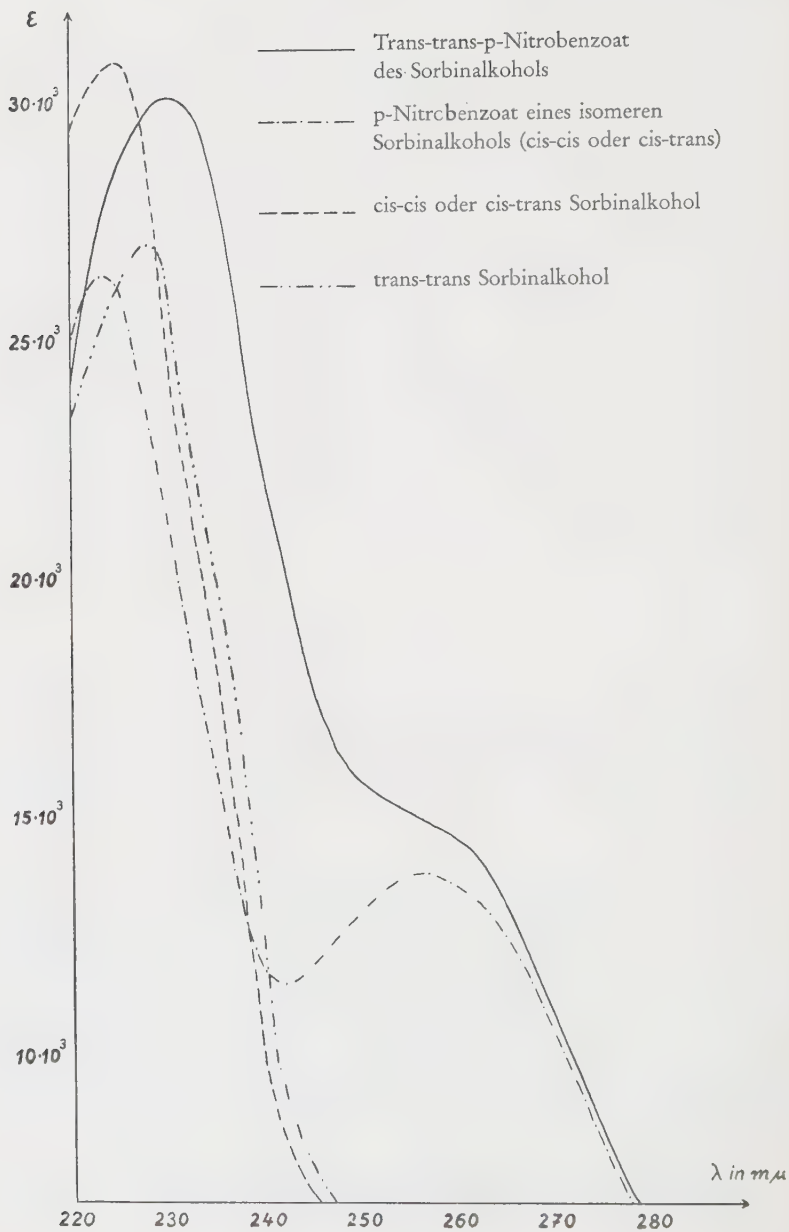
Obwohl der C-Wert 1% zu tief ist, schreiten wir zur Darstellung des p-Nitrobenzoats, welches analysenrein erhalten wird:

1,4 g p-Nitrobenzoylchlorid werden unter schwachem Erwärmen in möglichst wenig trockenem Pyridin (ca. 4 cc) gelöst. Man läßt wieder erkalten und gibt den Sorbinalkohol, in wenig trockenem Pyridin gelöst, hinzu. Die Lösung erwärmt sich stark und beim Stehenlassen scheidet sich ein Niederschlag aus feinen Nadeln ab. Nach dem Stehen über Nacht haben wir die dunkel gewordene Lösung aufgearbeitet. Sie wurde zur Zerstörung von überschüssigem Chlorid mit einigen cc Wasser versetzt, dann 5mal mit Äther ausgezogen, der Äther zur Entfernung des Pyridins im Scheidetrichter mit 0,1n HCl gewaschen, zur Abtrennung der p-Nitrobenzoesäure mit Natriumbicarbonatlösung ausgezogen, mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Smp. nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol 40—42°.

Analyse: C ber. 63,16 %, C gef. 62,97 %

H ber. 5,32 %, H gef. 5,34 %.

Fig. 1



Zum Beweis, daß es sich um ein Isomeres des trans-trans-Sorbinalkohols handelt, stellten wir auch das p-Nitrobenzoat des trans-trans-Sorbinalkohols dar. Wir gingen hierbei von Acetaldehyd und Crotonaldehyd aus, kondensierten diese zum Sorbinaldehyd und reduzierten letzteren nach Meerwein-Pondorff zum Alkohol. Dieses p-Nitrobenzoat schmilzt bei 57° , der Mischschmelzpunkt der p-Nitrobenzoate zeigt eine starke Depression, da beim Mischen der beiden Substanzen Verflüssigung eintritt. Auch die Untersuchung der Absorptionsspektren der isomeren Sorbinalkohole wie auch der entsprechenden p-Nitrobenzoate (Fig. 1) zeigt eindeutig, daß es sich um Stereoisomere handelt: Cis-cis-Sorbinalkohol besitzt bei $223\text{ m}\mu$ ein Absorptionsmaximum, das entsprechende p-Nitrobenzoat bei $225\text{ m}\mu$. Das trans-trans-Isomere wie auch das trans-trans-p-Nitrobenzoat absorbieren maximal bei um ca. $5\text{ m}\mu$ längeren Wellen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Org. Syntheses 26, 57 (1946), P. C. Guha und D. K. Sankaran
2. J. Chem. Soc. 127, 1205 (1925), E. H. Ingold
3. Helv. 32, 1016 (1949), P. Karrer und A. Funke
4. B. 63, 2164 (1930), P. Kuhn und M. Hoffer
5. J. Chem. Soc. 1950, 2235, Elvidge und Mitarbeiter
6. Proc. Acad. Sc. Amsterdam 34, 39, Böeseken und Engelberts
7. Proc. Acad. Sc. Amsterdam 35, 750, Böeseken
8. B. 74, 850 (1941), Wacek und Bézard
9. Mh. 80, 170 (1949), Wacek und Fiedler
10. B. 69, 1755 (1932), Grundmann
11. Helv. 31, 1210 (1948), P. Karrer, Schwyzer, Neuwirth
12. J. Chem. Soc. 1951, 3386, Elvidge und Mitarbeiter
13. B. 70, 1894 (1937), Kuhn und Grundmann
14. J. Chem. Soc. 1952, 1026, Elvidge, Linstead, Smith
15. A. 571, 44 (1951), R. Kuhn und K. Dury
16. A. 522, 75 (1936), Criegee
17. A. 538, 237 (1939), Wille
18. B. 70, 1322 (1937), Kuhn, Grundmann
19. J. Chem. Soc. 1926, 1468, A. Hassel und K. Ingold
20. B. 70, 1148 (1937), Grundmann
21. Helv. 30, 1776 (1947), P. Karrer und H. Alagil
22. B. 18, 820 (1885), Hell, Rempel
23. J. Chem. Soc. 1926, 1472, Gass, Ingold
24. Z. physiolog. Ch. 220, 235 (1933), R. Kuhn
25. Helv. 32, 1934 (1949), P. Karrer und C. H. Eugster
26. B. 84, 87 (1951), HH. Inhoffen, Pommer, Winkelmann, Aldag
27. Am. Soc. 67, 1145 (1945), Nield
28. Am. Soc. 73, 3263 (1951), Nussbaum, Djerassi
29. Nature 165, 483 (1950), Sondheimer und Weedon
30. Am. Soc. 62, 538 (1940), Fuson und Robinson
31. Am. Soc. 71, 3165 (1949), Schechter, Green, La Forge
32. Helv. 32, 1013 (1950), P. Karrer, C. H. Eugster, S. Perl
33. B. 66, 666 (1932), Fischer O.
34. Helv. 32, 77 (1949), H. Schmid und E. Grob
35. Helv. 33, 36 (1950), P. Karrer und S. Perl
36. Helv. 30, 863, 1771 (1947), P. Karrer und Ringli
37. Helv. 31, 395 (1948), P. Karrer und Schneider
38. Nature 164, 242 (1949), L. Bateman, J. I. Cunneen und H. P. Koch
39. Z. Analyt. Chem. 77, 321 (1932), Vorländer

LEBENS LAUF

Ich, Simon Perl, wurde am 18. Oktober 1922 in Susch geboren. Hier besuchte ich die Primarschule und in Zernez die Sekundarschule. An der Kantonsschule Chur und am Institut Minerva in Zürich absolvierte ich das Gymnasium, das ich 1943 mit dem Maturitätsexamen Typus A abschloß. An der Universität Zürich wandte ich mich zuerst dem Studium der Theologie zu. Nach zwei Semestern nahm ich jedoch das Chemiestudium auf, das ich 1952 abschloß.

Bei folgenden Herren Professoren absolvierte ich Vorlesungen und Übungen:

Mathematik:	Fueter
Zoologie:	Hadorn, Steiner
Physik:	Meyer, Staub
Physikal. Chemie:	Clusius, v. Halban
Organische Chemie:	Karrer, Schmid, Wizinger
Anorganische Chemie:	Schwarzenbach

